

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-204639
(43)Date of publication of application : 05.08.1997

(51)Int.Cl. G11B 5/702
C09D 5/23
C09D175/04

(21)Application number : 08-010212 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
(22)Date of filing : 24.01.1996 (72)Inventor : HASHIMOTO HIROSHI
ISHIDA TOSHIO
MURAYAMA YUICHIRO

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To maintain the excellent running durability and still durability and the running durability and storage stability under a high temperature and a high humidity by a method wherein binder contains polyurethane resin and further contains diester compound as lubricant.

SOLUTION: A magnetic layer in which ferromagnetic fine powder and binder are dispersed is formed on a nonmagnetic supporter. The binder contains polyurethane resin containing polar groups and further contains diester compound expressed by the formula 1 as lubricant. In the formula IR1 and R2 denote 5C-21C hydrocarbon groups. The polyurethane resin contains 2-9mmol/g of aromatic cycles or alicycles. The polar groups of one selected from among carbonic acidsulfonic acidphosphoric acidsalts of those acidsulfobetainecarbobetaineamine and ammonium base are contained with a content of 1×10^{-6} to 2×10^{-4} eq./g for the polyurethane resin.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A magnetic recording medium containing a diester compound expressed with the following structure as lubricant in a magnetic recording medium which provided a magnetic layer which distributed ferromagnetic impalpable powder and a binding material on a nonmagnetic substrate including polyurethane resin in which a binding material contains a polar group.

[Formula 1]

However the carbon number of R^1 and R^2 is a hydrocarbon group of 5-21.

[Claim 2] Even if an aromatic ring or alicycle has little polyurethane resin 2 mmol/g-9 mmol/g has either a polar group Carboxylic acidsulfonic acidphosphoric acid and those saltssulfobetaineThe magnetic recording medium according to claim 1 characterized by a thing which is chosen from carbobetaineamineand an ammonium salt group which are kinds at least and as for which 1×10^{-6} eq/g- 2×10^{-4} eq/g contains to polyurethane resin.

[Claim 3] The magnetic recording medium according to claim 1 or 2 characterized by thickness of a magnetic layer setting to 1 micrometer or less while providing a lower layer which distributed minerals nonmagnetic powder in a binding material between a nonmagnetic substrate and a magnetic layer.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] In the magnetic recording medium which provided the magnetic layer which makes it come to distribute ferromagnetic impalpable powder and a binding material on the nonmagnetic substrate it is related with a magnetic recording medium with the extremely outstanding magnetic parametric performance and endurance.

[0002]

[Description of the Prior Art] The magnetic recording medium is widely used as the tape for sound recording videotape or a floppy disk. The magnetic recording medium has laminated the magnetic layer by which

ferromagnetic powder was distributed in the binding material (binder) on a nonmagnetic substrate. It is needed for a magnetic recording medium to be in a high level in various characteristics such as a magnetic parametric performance, running durability, and traveling performance. That is, in the audiotape for music sound recording, playback, the more advanced fundamental tone ability to regenerate is demanded. About videotape, it is required that a magnetic parametric performance -- the original picture ability to regenerate is excellent -- should be excellent. While it has such an outstanding magnetic parametric performance, it is required that a magnetic recording medium should have running durability good as mentioned above. And in order to acquire good running durability, generally an abradant and lubricant are added in the magnetic layer.

[0003] However, in order to acquire the running durability outstanding with the abradant, it is necessary to make the addition to some extent large; therefore, the packing degree of ferromagnetic powder falls. In order to acquire the outstanding running durability when an abradant with big particle diameter is used, it becomes easy to project an abradant to a magnetic layer surface too much. Therefore, the running durability improvement by an abradant poses a problem bringing about degradation of the above-mentioned magnetic parametric performance in many cases. And in raising the above-mentioned running durability to a lubricant, it is necessary to increase that additional binding material becomes easy to be plasticized for this reason, and there is a tendency for the endurance of a magnetic layer to fall.

[0004] By the apparatus using the magnetic recording medium for high density recording, especially, magnetic head number of rotations is rising and in a digital video recorder, the number of rotations of a magnetic head is markedly alike compared with 9600 rotations and 1800 noncommercial rotations and 5000 business-use rotations, since it is the number of high velocity revolutions, big endurance is called for, and the improvement of abrasion resistance to friction by the rotary head at the time of a still is especially called for. In order to raise the above-mentioned endurance and a magnetic parametric performance, the binding material which is one of the main ingredients of a magnetic layer is also bearing work important with a natural thing. In vinyl chloride resin, cellulose resin, urethane resin, and the acrylic resin which are used from the former, the abrasion resistance of the magnetic layer was inferior and there was a problem of polluting the running system member of magnetic tape.

[0005] While raising the hardness of a magnetic layer as a method of solving such a problem, using a hard binding material, the method of using diester as lubricant is proposed. For example, to JP59-65931, the magnetic recording medium which used the diester and ethyleneoxide denaturation ester of neopentyl glycol, trimethylolpropane or a PENTAE, lisle, toll, and carboxylic acid is indicated. However, if such a magnetic recording medium is applied to the magnetic recording medium for the latest high density recording, its running durability will be repeatedly insufficient and problems such as head dirt and loss of power will produce it.

[0006] To JP41-18063B, the magnetic recording medium which has the magnetic layer which added the diester of the binder of a compound, carboxylic acid, and dihydric alcohol which has polyurethane binding is indicated.

In JP47-14648B, the magnetic recording medium which used the diester of aliphatic dicarboxylic acid is indicated.

To JP56-80829A, using the aliphatic dibasic acid of specific chemical structure as lubricant is indicated.

In JP59-28236A, using as lubricant the dibasic acid ester which has a specific carbon number is indicated.

Furthermore, to JP59-186129A, the magnetic recording medium with which dioleoyl maleate existed in the surface portion is indicated.

[0007] However, the lubricant currently indicated in these advanced technology was inferior in hydrolysis resistance, and when long term storage was carried out under the high-humidity/temperature environment, there was a problem that the preservation stability of endurance falling was inferior. When applied to the latest tape for high density recording, especially tape for digital video recorder, there was a problem that running durability and still durability were repeatedly insufficient.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is excellent in still durability while having the outstanding repetition running durability. It makes to provide the magnetic recording medium excellent in the running durability under high-humidity/temperature, and the preservation stability under high-humidity/temperature into a technical problem, and let it be a technical problem to provide the magnetic recording medium for high density recording, and the suitable magnetic recording medium for a digital video recorder, especially.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In a magnetic recording medium which provided a magnetic layer which distributed ferromagnetic impalpable powder and a binding material on a nonmagnetic substrate, this invention is a magnetic recording medium about a diester compound expressed with the following structure as lubricant, being included, including polyurethane resin in which a binding material contains a polar group.

[0010]

[Formula 2]

[0011] However, the carbon number of R¹ and R² is a hydrocarbon group of 5-21. Even if an aromatic ring or alicycle has little polyurethane resin, 2 mmol/g-9 mmol/g has either. That it is few as a polar group is chosen from carboxylic acid, sulfonic acid, phosphoric acid, and those salt, sulfobetaine, carbobetaine, amine, and an ammonium salt group by a kind. 1x10⁻⁶eq/g-2x10⁻⁴eq/g is the included aforementioned magnetic recording medium to polyurethane resin. While providing the lower layer which distributed minerals, nonmagnetic powder in the binding material between a

nonmagnetic substrate and a magnetic layer the thickness of a magnetic layer is the aforementioned magnetic recording medium which shall be 1 micrometer or less.

[0012]

[Embodiment of the Invention] In the diester compound used as a magnetic recording medium of this invention a carbon number may be a hydrocarbon group of 5-21 and branching or a straight chain may be sufficient as R^1 and R^2 and they may also include the unsaturated bond. The ones where the structure of R^1 and R^2 is the more nearly same are a saturated straight chain basis and a saturation branching alkyl group desirable still more preferably. Carbon numbers are 5-21 and are 7-17 preferably. It is 9-13 still more preferably. If a carbon number is too small it will be easy to volatilize and if it becomes an elevated temperature at the time of friction the content of a magnetic layer surface will become less and endurance will fall. On the other hand if too large viscosity will become high fluid lubrication performance falls and endurance falls. 0.1 copy - ten copies are desirable still more preferred to 100 copies of magnetic bodies and the content of a diester compound is one copy - five copies when the magnetic recording medium of this invention is a monolayer magnetic layer. When content increases it may occur with a beam at the time of low-speed friction.

[0013] When the magnetic layer comprises either and the upper magnetic layer of the lower layer magnetic layer or the lower layer non-magnetic layer it may add in the upper layer and which a lower layer layer and may add to both. Even if it adds only in a lower layer it can shift to the upper layer lubricant can exude to a magnetic layer surface and an effect can be demonstrated. An addition is one to 5 weight section still more preferably 0.1 to 10 weight section to magnetic body or nonmagnetic granular material 100 weight section as well as the case of a monolayer.

[0014] In the magnetic recording medium of this invention further Fatty acid fatty acid ester other than the diester of this invention Silicone oil graphite molybdenum disulfide boron nitride graphite fluoride fluoride alcohol polyolefin epoxy glycol alkyl-phosphoric acid ester tungsten disulfide etc. can be added. As polar group content polyurethane which can be used in the magnetic recording medium of this invention As a polar group-PO[SO_3M -OPO/ SO_4M and $-(OM)_2$ and $-(OM)_2$ -COOM a sulfobetaine group carbobetaine amine ammonium salt group etc. are used.

[0015] As for the quantity in polyurethane it is preferred to contain so that the quantity of a polar group may serve as 1×10^{-6} eq/g - 2×10^{-4} eq/g. They are 1×10^{-5} - 2×10^{-4} eq/g still more preferably. If less than 1×10^{-6} eq/g endurance will fall if more than 2×10^{-4} eq/g smooth nature will fall and a magnetic parametric performance will fall.

[0016] In polyurethane it is preferred that 2 mmol/g - 9 mmol/g are included for either at least of an aromatic ring or alicycle. They are 4 mmol/g - 7 mmol/g still more preferably. The benzene ring is preferred as an aromatic ring and a cyclohexane ring is preferred as alicycle. According to a ring structure compatibility with a diester compound can be suppressed low and the dynamic strength of a coat can be improved. Since a coat will become weak if it increases more than 9 mmol/g it is not desirable. An aromatic ring and alicycle may be included in any of the long chain polyol ingredient the chain elongation agent and the diisocyanate component. The benzene ring is preferred as an aromatic ring and a cyclohexane ring is preferred as alicycle. According to a ring structure compatibility with a diester compound can be suppressed low and the dynamic strength of a coat can be improved. If too large a coat becomes weak too much and is not preferred.

[0017] Polyurethane of this invention may be which structure of polyester urethane polyether urethane polyether ester urethane and polycarbonate urethane. It is preferred to use aromatic polyester polyol aromatic series / alicycle fellows polyester polyol the polyether polyol of aromatic glycol denaturation the polyether polyol of alicycle fellows glycol denaturation etc. as polyol for raising the concentration of a ring structure. Again Since the ring concentration of the whole can be raised even if it includes many aromatic series or alicycle fellows diol as a chain elongation agent it is desirable.

[0018] As an example of aromatic series and alicycle fellows polyester polyol phthalic acid isophthalic acid The polyester polyol mainly using alicycle fellows glycol such as aromatic dicarboxylic acids such as terephthalic acid and naphthalene dicarboxylic acid cyclohexanediol and cyclohexane dimethanol is preferred. Of course to these as aliphatic series glycolethylene glycol 1,3-propanediol Propylene glycol neopentyl glycol (NPG) 1,4-butanediol Succinic acid adipic acid sebacic acid and azelaic acid may be used together for 1,5-pentanediol 1,6-hexanediol 1,8-octanediol 1,9-nonanediol diethylene glycol dipropylene glycol etc. as aliphatic carboxylic acid.

[0019] What is produced by adding alkylene oxide to bisphenol A the bisphenol S the bisphenol P the bisphenols F and these hydrogenation things as polyether polyol with a ring structure is preferred. Although there are ethylene oxide propylene oxide etc. as alkylene oxide the solubility to a solvent has highly preferred propylene oxide. As for these molecular weights 500-1000 are preferred. In addition cyclohexane dimethanol cyclohexanediol bisphenol A hydrogenation bisphenol A etc. are preferred as a low-molecular chain elongation agent with a ring structure. A thing with a still more publicly known ring structure as a diisocyanate component is used. TDI (tolylene diisocyanate) MDI (diphenylmethane diisocyanate) p-phenylene diisocyanate o-phenylene diisocyanate m-phenylene diisocyanate xylylene diisocyanate hydrogenation xylylene diisocyanate isophorone diisocyanate etc. are preferred.

[0020] The molecular weight of polyurethane has the preferred number average molecular weights 5000-100000. It is 10000-50000 still more preferably. It is 15000-40000 especially preferably. Film strength falls that it is less than 5000 and endurance falls. If it becomes 100000 or more the solubility to a solvent will fall and dispersibility will fall. Things (0 ** - 200 **) are 30 ** - 150 ** desirable still more preferably and the glass transition temperature T_g of polyurethane is 70 ** - 130 ** especially preferably. Since the film strength in an elevated temperature falls with it being less than 0 ** endurance and preservability fall above 200 ** calendar moldability falls and a magnetic parametric

performance falls.

[0021] It is desirable still more preferred that they are three piece / molecule - 20 piece / molecule and the numbers of OH radicals in polyurethane are four piece / molecule - 15 piece / molecule. Since reactivity with an isocyanate curing agent is low in it being less than three piece / molecule film strength is low and endurance is low. On the other hand since the solubility to a solvent falls that it is 15 piece / more than a molecule dispersibility falls. As a compound used in order to give OH Trimethylolethanetriethylolpropanetriethylolacrylate anhydride OH radical such as glycerinpentaerythritolhexanetriol branching polyester with a three or more organic functions OH radical and polyether ester can use the compound of three or more organic functions and the thing of three organic functions is preferred. If it becomes four or more organic functions a reaction with a hardening agent will become quick and pot life will become short. Urethane group concentration has preferred 1.0 - 6.0 mmol/g. It is 1.5 - 4.5 mmol/g still more preferably. If small dynamic strength will become small and if too large dispersibility will fall.

[0022] When performing curing treatment by electron beam irradiation the compound which has reactive double bond such as urethane acrylate can be used. It is desirable still more preferred that it is usually within the limits of 15 to 40 weight section to ferromagnetic powder 100 weight section and the weight of the sum total (namely binding material) of a resinous principle and a hardening agent is 20 to 30 weight section. the ferromagnetic powder used for the magnetic recording medium of this invention -- ferromagnetic iron oxide cobalt content ferromagnetic iron oxide or ferromagnetic after alloy powder -- S_{BET} specific surface area -- 40-80 m²/g -- it is 50-70 m²/g preferably. 12-25 nm crystallite size is 13-22 nm preferably and is 14-20 nm especially preferably. Long axis length is 0.05-0.25 micrometer is 0.07-0.2 micrometer preferably and is 0.08-0.15 micrometer especially preferably. They are mentioned by Fenickel Fe-Co Fe-nickel Co-nickel Co-nickel-Fe etc. as ferromagnetic metal powder and within the limits of 20 or less % of the weight of a metallic component Aluminum silicon sulfura scandium titanium vanadium Chromium manganese copper zinc yttrium molybdenum rhodium The alloy containing palladium gold tin antimony boron barium tantalum tungsten a rhenium silver lead Lynna lantern cerium praseodymium neodymium a tellurium and bismuth can be mentioned. Ferromagnetic metal powder may contain a little water hydroxide or oxides. The process of these ferromagnetic powder can already be manufactured in accordance with the method that it is publicly known and publicly known also about the ferromagnetic powder used by this invention. Although there is no restriction in particular in the shape of ferromagnetic powder a needle like grain die shape icer grain shape a tabular thing etc. are usually used. It is preferred to use needle like ferromagnetic powder especially.

[0023] With solvents usually used in the case of preparation of a magnetic paint such as methyl ethyl ketone dioxane cyclohexanone and ethyl acetate carry out kneading dispersion of an above-mentioned resinous principle hardening agent and ferromagnetic powder and let them be a magnetic paint. Kneading dispersion can be performed in accordance with the usual method. In a magnetic paint in addition to the above-mentioned ingredient α -aluminum $_2O_3$ The additive agent or bulking agents by which normal use is carried out such as lubricants such as sprays for preventing static electricity such as abrasant such as Cr_2O_3 and carbon black fatty acid fatty ester and silicone oil and distributed material may be included. Next a lower layer non-magnetic layer or a lower layer magnetic layer in case this invention is multilayered constitution is explained. The inorganic powder used for the lower layer of this invention does not ask magnetic powder and nonmagnetic powder. For example in the case of nonmagnetic powder it can choose from minerals compound such as a metallic oxide metallic carbonate metal sulfate metal nitride metallic carbide and metallic sulfide. As an inorganic compound for example α -alumina of 90 to 100% of a pregelatinization rate β -alumina γ -alumina silicon carbide chrome oxide cerium oxide α -iron oxide Corundum silicon nitride titanium carbide titanium oxide a silicon dioxide oxidation tin magnesium oxide tungstic oxide zirconium oxide boron nitride a zinc oxide calcium carbonate calcium sulfate barium sulfate molybdenum disulfide etc. are independent or are used in combination. Especially desirable things are a titanium dioxide a zinc oxide iron oxide and barium sulfate and a titanium dioxide is still more preferred. Although 0.005-2 micrometers is preferred as for the mean particle diameter of these nonmagnetic powder the nonmagnetic powder in which mean particle diameter differs if needed is combinable or independent nonmagnetic powder can also make particle size distribution large and can also give the same effect. The mean particle diameter of nonmagnetic powder of especially desirable one is 0.01 micrometer - 0.2 micrometer. As for especially pH of nonmagnetic powder between 6-9 is preferred. the specific surface area of nonmagnetic powder -- 1-100 m²/g -- desirable -- 5-50 m²/g -- it is 7-40 m²/g still more preferably. As for the crystallite size of nonmagnetic powder 0.01 micrometer - 2 micrometers are preferred. 5-100 ml/100 g of oil absorption [10-80 ml/100 g of] using DBP is 20-60 ml/100 g still more preferably preferably. specific gravity -- 1-12 -- it is 3-6 preferably. A needle a globular shape polyhedron shape and tabular any may be sufficient as shape. It is preferred to carry out a surface treatment to the surface of such nonmagnetic powder by aluminum $_2O_3$ SiO_2 TiO_2 ZrO_2 SnO_2 Sb_2O_3 and ZnO. Although aluminum $_2O_3$ SiO_2 TiO_2 and ZrO_2 are preferred to especially dispersibility aluminum $_2O_3$ SiO_2 and ZrO_2 are still more preferred. These may combine and use it and can also be used independently. The surface treatment layer who made it coprecipitate according to the purpose may be used and after processing with alumina first the method of processing the surface by silica or its reverse method can also be taken. Although a surface treatment layer may make it a porous layer according to the purpose generally the homogeneous and denser one is preferred.

[0024] While being able to make a lower layer able to mix carbon black and being able to lower Rs which is a publicly known effect desired micro Vickers hardness can be obtained. For the purpose the furnace black for rubber the thermal

black for rubbers carbon black for colors acetylene black etc. can be used. the specific surface area of carbon black -- 100-500m²/g -- desirable -- 150-400m²/g and DBP oil absorption -- 20-400-ml/-- they are 30-200 ml/100 g preferably 100 g. 5 nm - 80 nm of mean particle diameter [10-50 nm of] of carbon black is 10-40 nm still more preferably preferably. 0.1-1g/ml] ** of tap density is [pH of carbon black / 2-10 and water content] preferred 0.1 to 10%. As a concrete example of the carbon black used for this invention the Cabot Corp. make BLACKPEARLS 200013001000900 and 800880700 VULCAN XC-72 the Mitsubishi Chemical make # 3050B-3150B-3250B # 3750B # 3950B # 950 # 650B # 970B # 850BMA-600 Colombia carbon company make CONDUCTEX SCRAVEN 8800-8000700057505250350021002000180015001255 and 1250 Akzo Ketchen black EC etc. are mentioned.

[0025] Magnetic powder can also be used for the lower layer of this invention again. As magnetic powder an alloy CrO₂ etc. which use gamma-Fe₂O₃ Co denaturation gamma-Fe₂O₃ and alpha-Fe as the main ingredients are used. In particular Co denaturation gamma-Fe₂O₃ is preferred. The ferromagnetic powder used for the lower layer of this invention has the same presentation as the ferromagnetic powder used for the upper magnetic layer and preferred performance. However it is a publicly known passage to change performance in an up-and-down layer according to the purpose. For example in order to raise a long wavelength recording characteristics for Hc of a lower layer magnetic layer it is desirable to set up lower than that of the upper magnetic layer and it is effective to make Br of a lower layer magnetic layer higher than that of the upper magnetic layer. The advantage by taking multistory composition publicly known besides it can be made to give.

[0026] The binder of a lower layer magnetic layer or a lower layer non-magnetic layer lubricant a dispersing agent an additive agent a solvent and a dispersion method and others can apply it of a magnetic layer. In particular about the addition of a binder amount a kind an additive agent and a dispersing agent and a kind the known art about a magnetic layer is applicable. The magnetic paint prepared with the above material is applied on a nonmagnetic substrate and a magnetic layer is formed. As a nonmagnetic substrate which can be used for this invention publicly known things such as the polyethylenephthalate which performed biaxial stretching polyethylene terephthalate polyamide polyimide polyamidoimide aromatic polyamide and polybenzoxo DAZORU can be used. They are polyethylenephthalate and aromatic polyamide preferably. These nonmagnetic substrates may perform corona discharge plasma treatment easily-adhesive processing heat treatment etc. beforehand. As for the nonmagnetic substrate which can be used for this invention it is preferred that center line average surface roughness is the surface which has 0.1-20 nm of outstanding smooth nature called the range of 1-10 nm preferably in the cutoff value of 0.25 mm. what not only center line average surface roughness is small but these nonmagnetic substrates do not have the big and rough projection of 1 micro or more for -- this -- better -- **.

[0027] The manufacturing method of the magnetic recording medium of this invention is applied so that the thickness after desiccation of a magnetic layer may be 0.07-1 micrometer more preferably about magnetic layer coating liquid on the surface of the nonmagnetic substrate for example under a run in within the limits which is 0.05-5 micrometers. Multistory spreading of two or more magnetic paints may be carried out one by one or simultaneous here. As a spreading machine which applies the above-mentioned magnetic layer coating liquid an air doctor coat a braid coat a rod coat an extrusion coat an air knife coat a squeeze coat an impregnating coat a reverse roll coat a transfer roll coat a GURABIYA coat a kiss coat a cast coat a spray coat a spin coat etc. can be used. About these the "newest coating technique" (May 31 Showa 58) of United Engineering Center Issue for example can refer to it.

[0028] When applying this invention to the magnetic recording medium of the composition more than a bilayer the following can be proposed as an example of the device to apply and a method.

- (1) With coaters generally applied by magnetic spreadings such as photogravure a roll braid and extrusion. A lower layer is applied first and the upper layer is applied with a base material pressurization mold extrusion coater with which the lower layer is indicated by JP1-46186 B JP60-238179 A JP2-265672 A etc. in the inside in the state where it does not dry.
- (2) Apply an up-and-down layer almost simultaneous by one spreading head which has two coating liquid dipping slits which are indicated by JP63-88080 A JP2-17971 A and JP2-265672 A.
- (3) Apply an up-and-down layer almost simultaneous with an extrusion coater with the back up roll which is indicated by JP2-174965 A.

[0029] The back coat layer (backing layer) may be provided in the field where the magnetic layer of the nonmagnetic substrate used by this invention is not applied. A back coat layer is a layer which applied the back coat layer formation paint which distributed a granulated component and binding material such as an abradant and a spray for preventing static electricity to the organic solvent to the field where the magnetic paint of the nonmagnetic substrate is not applied and was provided in it. Various kinds of inorganic pigments and carbon black can be used as a granulated component and as a binding material resins such as a nitrocellulose phenoxy resin VCM/PVC system resin and polyurethane can be used for independent or these mixing. May be provided by the adhesives layer and it may be in the spreading side of the magnetic layer coating liquid of a nonmagnetic substrate and the coating liquid for back coat layer formation.

[0030] In the ferromagnetic powder contained in the coating layer of magnetic layer coating liquid the coating layer of the applied magnetic layer coating liquid is dried after performing magnetic field orientation treatment. Thus after drying smooth surface-ized processing is performed to a coating layer. A super calendering roll etc. are used for smooth surface-ized processing for example. Since the hole produced by removal of the solvent at the time of desiccation by performing smooth surface-ized processing is extinguished and the filling factor of the ferromagnetic powder in a magnetic layer improves a magnetic recording medium with a high magnetic parametric performance can be obtained.

As a calendar process roll heat-resistant plastic roll such as epoxy polyimide polyamide and polyamidoimide are used. It can also process with a metallic roll.

[0031] As for the magnetic recording medium of this invention it is preferred that surface arithmetical mean deviation of profile is the surface which has 0.1-4 nm of extremely outstanding smooth nature called the range of 1-3 nm preferably in the cutoff value of 0.25 mm. The magnetic layer which chose and formed specific ferromagnetic powder and binding material as the method as mentioned above for example is performed by performing the above-mentioned calendar process. As calendar process condition the temperature of a calendaring roll The range of 60-100 °C -- desirable -- the range of 70-100 °C -- it being the range of 80-100 °C preferably and especially A pressure is the range of 100 - 500 kg/cm and is the range of 200 - 450 kg/cm preferably and it is preferred to be carried out by making it operate on condition of the range of 300 - 400 kg/cm preferably especially. The obtained magnetic recording medium can be cut out and used for a desired size using a cutter etc.

[0032] Diester system lubricant of this invention is excellent in fluid lubrication nature. Since there are two ester groups in intramolecular compared with ester system lubricant an intermolecular interaction is strong. When temperature rises with the frictional heat between the head and tape which rotate at high speed it is hard to volatilize by this strong intermolecular interaction and the fluid lubrication stabilized without raising the film piece of lubricating film can be maintained. On the other hand there is a fault of the diester of this invention having high compatibility with a polyurethane binder and being easy to plasticize a polyurethane binder. The characteristic and the dynamics intensity of a paint film surface which were extremely excellent in fluid lubrication nature can be reconciled without controlling plasticization and reducing the intensity of a coat by combining polar group content polyurethane of this invention. this -- further -- the cyclic structure of polyurethane and an aromatic ring -- and -- or since compatibility can be fallen further plasticization can be suppressed and still higher dynamic strength can be given to a coat if alicycle is made into 2 mmol/g - 8 mmol/g it is desirable. For this reason the performance which was especially excellent in still durability such as a system for the latest high density recording for example a business-use digital video system a digital beta cam D3D5 and a noncommercial digital video (DVC) was able to be demonstrated and the head dirt by repetition run and loss of power were able to be suppressed.

[0033] If the diester and the polar group content polyurethane binder of this invention are combined highly humid preservation stability can be improved. In the magnetic coating film in which this combined polar group content polyurethane from the first although diester had the character which is easy to be hydrolyzed in order that hydrophilic nature may absorb moisture easily highly it turned out that it is hard to be hydrolyzed. This thinks that it is based on the interaction of the ester group of the neighbors of neopentyl glycol in the diester compound of this invention and the polar group of polyurethane. Stability when saved under a high-humidity environment by this is not only excellent but it turned out that it excels also in the still durability under a high-humidity environment. As an effect which was not expected as combining the diester compound and polar group content polyurethane of this invention the smooth nature of the spreading side improved and the magnetic parametric performance improved. This thinks that the flowability of coating liquid especially the viscosity under a high shear rate fell further with polar group content polyurethane in the inside of coating liquid and a diester compound spreading fitness improved and the spreading side became smooth. [interaction / with a solvent] Especially this tendency was able to acquire the magnetic parametric performance remarkable in the duplex type magnetic recording medium which consists of the magnetic layer or magnetic layer and nonmagnetic coating layer of a duplex type and high.

[0034]

[Example] Below the example of this invention is shown and this invention is explained to it still in detail. The "part" of the following statements shows a "weight section" and % shows weight %.

Examples 1-10 and the comparative example 1 - 5 ferromagnetism after alloy powder (presentation: -- Fe -- 92%) Zn 4% nickel 4% Hc 2000 Oe the crystallite size of 15 nm BET specific surface area 59 m²/g the major axis diameter of 0.12 micrometer the acicular ratio 7 and 100 copies of sigmas 140 emu/g are ground for 10 minutes by an open kneader Subsequently the compound which added hydroxyethyl sulfonate sodium salt to the copolymer of VCM/PVC / vinyl acetate / glycidyl methacrylate / 2-hydroxypropyl allyl ether = 86/5/5/4 (and) [SO₃Na = 6 x 10⁻⁵] 7.5 copies reach epoxy = 10⁻³ eq/g and Mw 30000 It kneads for 60 minutes to Table 1 by ten copies (solid content) of polyurethane resin of a statement and 60 copies of cyclohexanones Subsequently abrasive soap (aluminum₂O₃) grain size of 0.3 micrometer Two copies Carbon black (grain size 40 nm) Two copies Methyl-ethyl-ketone/toluene = 1/1 200 copies were added and it distributed for 120 minutes by the sand mill. To this (coronate 3041 made from Japanese polyurethane) Polyisocyanate Five copies (solid content)

Lubricant of Table 2 Two copies Stearic acid One copy Methyl ethyl ketone 50 copies were added after carrying out stirring mixing for 20 more minutes it filtered using the filter which has a 1-micrometer average pore size and magnetic layer coating liquid was prepared. The reverse roll was used and applied to the surface of a 6-micrometer-thick aromatic polyamide base material so that the thickness after drying the obtained magnetic layer coating liquid might be set to 2.5 micrometers. A 3000 gauss magnet performs magnetic field orientation in the state of magnetic layer coating liquid un-drying the nonmagnetic substrate to which magnetic layer coating liquid was applied the calendar process (speed -- 100 m/min) furthermore according to the combination of after desiccation and a metallic roll metal roll metallic roll metal roll After carrying out at linear pressure 300 kg/cm and the temperature of 90 °C the slit was carried out to 6.35-mm width and the videotape for DVC was produced.

[0035]

[Table 1]

[0036]

[Table 2]

[0037]Magnetic layer coating liquid was adjusted and used using polyurethane and lubricant of Tables 1 and 2 like Examples 11 and 12 and six to comparative example 8 (adjustment of the upper magnetic layer coating liquid) Example 1.

[0038](Adjustment of the coating liquid for lower layer coating layers) Titanium oxide (the mean particle diameter of 0.035 micrometer) Crystal form rutile not less than 90% of TiO_2 content a surface treatment layer; Alumina S_{BET} 35-42 m^2/g true specific gravity 4.1 and pH 6.5-8.0 85 copy are ground for 10 minutes by an open kneader Subsequently VCM/PVC / vinyl acetate / glycidyl methacrylate = the compound which added hydroxyethyl sulfonate sodium salt to the copolymer of 86/9/5 ($\text{Mw SO}_3\text{Na} = 6 \times 10^{-5} \text{eq/g}$ epoxy = 10^{-3}eq/g) It is 30000 11-copy and UR8700 by sulfonic acid content polyurethane resin Toyobo It kneads for 60 minutes by ten copies (solid content) and 60 copies of cyclohexanone and subsequently is methyl-ethyl-ketone/cyclohexanone = 6/4. 200 copies were added and it distributed for 120 minutes by the sand mill. To this Butyl stearate Two copies Stearic acid One copy Methyl ethyl ketone 50 copies were added after carrying out stirring mixing for 20 more minutes it filtered using the filter which has a 1-micrometer average pore size and the coating liquid for lower layer non-magnetic layers was prepared.

[0039]The reverse roll was used for the surface of the 10-micrometer-thick aromatic polyamide base material and simultaneous multistory spreading of 2.0 micrometers of the obtained coating liquid for lower layer non-magnetic layers was carried out so that the thickness after drying a magnetic paint immediately after that might be further set to 0.1 micrometer. A 3000 gauss magnet performs magnetic field orientation in the state of a magnetic paint un-drying the nonmagnetic substrate by which magnetic paint spreading was carried out Furthermore after desiccation after performing the calendar process by the combination of a metallic roll metal roll metallic roll metal roll metallic roll metal roll metallic roll at (a part for /100-m linear pressure in speed 300 kg/cm and the temperature of 90 **) the slit was carried out to 6.35-mm width. The characteristic of the magnetic recording medium of the example and comparative example which were acquired by making it above is measured with the following measuring method and the result is shown in Table 3.

[0040]

[Table 3]

[0041](Measuring method)

** Magnetic parametric performance : the drum tester was used for the sample tape and it recorded and played on with the recording wavelength of 0.5 micrometer and a head speed of 10 m/second conditions. Relative C/N of the tape when standard reference tape (comparative example 1) C/N is 0 dB was evaluated.

** Surface roughness Ra : arithmetical mean deviation of profile was set to Ra on the conditions of 0.25 mm of cutoff by the slack light interference method using digital optical profit meter (product made from WYKO).

** still durability: -- time (still endurance time) until a reproducing output becomes 50% of record signals in the state of a still under 23 **50%RH or the 23 **80%RH environment using the Matsushita Electric digital video recorder (NV-BJ1) -- a table -- the bottom. Still durability after preservation: After making a tape save for four weeks in 60

**90%RH atmosphere in the state where it included in the cassette the above-mentioned method estimated still durability in 23 **50%RH atmosphere.

** Head dirt : the continuation repetition run of merit's tape was carried out 100 times under the 40 **10%RH environment for 60 minutes using VTR of ** and the dirt of the video head was observed.

A -- Thing good by which head dirt was not observed at all -- Poor thing from which head dirt was not observed visually -- That by which head dirt was observed visually [0042]

[Effect of the Invention]The lubricant which has specific chemical structure was used in this invention.

Therefore still durability improved and especially the still durability under a high-humidity environment improved.

It excels in high-humidity/temperature preservability there is no still durability degradation after preservation the head dirt by repetition run reached the smooth nature of the coat improved and the magnetic parametric performance improved.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-204639

(43) 公開日 平成9年(1997)8月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 5/702			G 1 1 B 5/702	
C 0 9 D 5/23	P Q V		C 0 9 D 5/23	P Q V
175/04	P H W		175/04	P H W

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-10212

(22) 出願日 平成8年(1996)1月24日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 橋本 博司

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富
士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 石田 寿男

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富
士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 村山 裕一郎

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富
士写真フイルム株式会社内

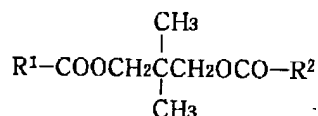
(74) 代理人 弁理士 米澤 明 (外7名)

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 繰り返し走行耐久性を有するとともに、スチ
ル耐久性に優れた磁気記録媒体を得る。【解決手段】 非磁性支持体上に強磁性微粉末と結合剤
を分散した磁性層を設けた磁気記録媒体において、結合
剤が極性基を含有するポリウレタン樹脂を含み、かつ潤
滑剤として下記構造で表されるジエステル化合物を含む
磁気記録媒体。

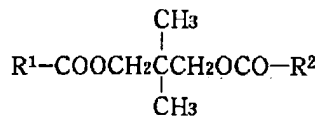
【化1】

ただし、R¹、R²は炭素数が5～21の炭化水素基であ
る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体上に強磁性微粉末と結合剤を分散した磁性層を設けた磁気記録媒体において、結合剤が極性基を含有するポリウレタン樹脂を含み、かつ潤滑剤として下記構造で表されるジエステル化合物を含むことを特徴とする磁気記録媒体。

【化1】



ただし、 R^1 、 R^2 は炭素数が5～21の炭化水素基である。

【請求項2】 ポリウレタン樹脂が芳香環、または脂環の少なくともいずれか一方を $2\text{mmol/g} \sim 9\text{mmol/g}$ 有し、極性基がカルボン酸、スルホン酸、リン酸、及びそれらの塩、スルホベタイン、カルボベタイン、アミン、アンモニウム塩基から選ばれる少なくとも一種であり、ポリウレタン樹脂に対して $1 \times 10^{-6}\text{eq/g} \sim 2 \times 10^{-4}\text{eq/g}$ 含むことを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項3】 非磁性支持体と磁性層の間には無機質非磁性粉末を結合剤中に分散させた下層を設けるとともに、磁性層の厚みが $1\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする請求項1または2記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 強磁性微粉末と結合剤とを分散させてなる磁性層を非磁性支持体上に設けた磁気記録媒体において、極めて優れた電磁変換特性および耐久性をもつ磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 磁気記録媒体は、録音用テープ、ビデオテープあるいはフロッピーディスクなどとして広く用いられている。磁気記録媒体は、強磁性粉末が結合剤（バインダ）中に分散された磁性層を非磁性支持体上に積層している。磁気記録媒体は、電磁変換特性、走行耐久性および走行性能などの諸特性において高いレベルにあることが必要とされる。すなわち、音楽録音再生用のオーディオテープにおいては、より高度の原音再生能力が要求されている。また、ビデオテープについては、原画再生能力が優れているなど電磁変換特性が優れていることが要求されている。このような優れた電磁変換特性を有すると同時に、磁気記録媒体は前述のように良好な走行耐久性を持つことが要求されている。そして、良好な走行耐久性を得るために、一般には研磨材および潤滑剤が磁性層中に添加されている。

【0003】 しかしながら、研磨材によって優れた走行耐久性を得るためには、その添加量をある程度多くする必要があり、そのため強磁性粉末の充填度が低下する。

また優れた走行耐久性を得るために粒子径の大きな研磨材を使用した場合には、磁性層表面に研磨材が過度に突出し易くなる。従って、研磨材による走行耐久性の改良は上記の電磁変換特性の劣化をもたらす場合が多く問題となる。そして、潤滑剤によって上記走行耐久性を向上させる場合には、その添加量を多くする必要があり、このため結合剤が可塑化され易くなり、磁性層の耐久性が低下する傾向がある。

【0004】 とくに、高密度記録用の磁気記録媒体を用いる機器では、磁気ヘッド回転数が上昇しており、デジタルビデオテープレコーダでは、磁気ヘッドの回転数が9600回転と、民生用の1800回転、業務用の5000回転に比べて格段に高速回転数であるために大きな耐久性が求められており、とりわけスチル時の回転ヘッドによる摩擦に対する耐磨耗性の改善が求められている。また、上記耐久性および電磁変換特性を向上させるためには、磁性層の主成分の一つである結合剤も、当然のことながら重要な働きを担っている。従来から用いられている塩化ビニル樹脂、セルロース樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂等では、磁性層の耐磨耗性が劣り、磁気テープの走行系部材を汚染するという問題があった。

【0005】 このような問題を改善する方法として、硬い結合剤を用いて磁性層の硬度を上げるとともに、潤滑剤としてジエステルを用いる方法が提案されている。例えば、特開昭59-65931号公報には、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、またはペンタエリスリトール等とカルボン酸のジエステル及びエチレンオキサイド変性エステルを用いた磁気記録媒体が記載されている。しかしながら、このような磁気記録媒体は、最近の高密度記録用の磁気記録媒体に適用すると繰り返し走行耐久性が不十分であり、ヘッド汚れ、出力低下などの問題が生じる。

【0006】 また、特公昭41-18063号公報には、ポリウレタン結合を有する化合物のバインダー、カルボン酸と2価アルコールのジエステルを添加した磁性層を有する磁気記録媒体が記載されており、特公昭47-14648号公報には、脂肪族ジカルボン酸のジエステルを用いた磁気記録媒体が記載されている。また、特開昭56-80829号公報には、特定の化学構造の脂肪族二塩基酸を潤滑剤とすることが記載されており、特開昭59-28236号公報には、特定の炭素数を有する二塩基酸エステルを潤滑剤とすることが記載されている。さらに特開昭59-186129号公報には、表面部分にジオレイルマレエートが存在した磁気記録媒体が記載されている。

【0007】 ところが、これらの先行技術において開示されている潤滑剤は、耐加水分解性が劣り、高温高湿環境下で長期間保存すると耐久性が低下する等の保存安定性が劣るという問題があった。また、最近の高密度記録用テープ、とくにデジタルビデオテープレコーダ用テー

ブに適用すると繰り返し走行耐久性、スチル耐久性が不十分であるという問題があった。

【0008】

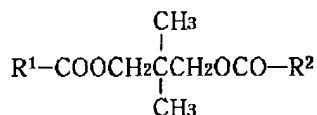
【発明が解決しようとする課題】本発明は、優れた繰り返し走行耐久性を有するとともに、スチル耐久性に優れ、高温高湿下での走行耐久性および高温高湿下での保存安定性に優れた磁気記録媒体を提供することを課題とするものであり、とくに高密度記録用の磁気記録媒体、デジタルビデオテープレコーダに好適な磁気記録媒体を提供することを課題とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、非磁性支持体上に強磁性微粉末と結合剤を分散した磁性層を設けた磁気記録媒体において、結合剤が極性基を含有するポリウレタン樹脂を含み、かつ潤滑剤として下記構造で表されるジエステル化合物を含むことを磁気記録媒体である。

【0010】

【化2】



【0011】ただし、 R^1 、 R^2 は炭素数が5～21の炭化水素基である。また、ポリウレタン樹脂が芳香環、または脂環の少なくともいずれか一方を $2\text{mmol/g} \sim 9\text{mmol/g}$ 有し、極性基がカルボン酸、スルホン酸、リン酸、及びそれらの塩、スルホベタイン、カルボベタイン、アミン、アンモニウム塩基から選ばれる少なくとも一種で、ポリウレタン樹脂に対して $1 \times 10^{-6}\text{eq/g} \sim 2 \times 10^{-4}\text{eq/g}$ 含む前記の磁気記録媒体である。また、非磁性支持体と磁性層の間には無機質非磁性粉末を結合剤中に分散させた下層を設けるとともに、磁性層の厚みが $1\mu\text{m}$ 以下とする前記の磁気記録媒体である。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の磁気記録媒体として使用するジエステル化合物において、 R^1 、 R^2 は炭素数が5～21の炭化水素基であり、分枝でも直鎖でも良く、また不飽和結合を含んでもいても良い。 R^1 、 R^2 の構造が同じ方が好ましく、さらに好ましくは飽和直鎖基、飽和分枝アルキル基である。また、炭素数は5～21であり、好ましくは7～17である。さらに好ましくは9～13である。炭素数が小さすぎると揮発しやすく、摩擦時に高温になると磁性層表面の含有量が減り、耐久性が低下する。一方、大きすぎると粘度が高くなり、流体潤滑性能が低下し耐久性が低下する。ジエステル化合物の含有量は、本発明の磁気記録媒体が単層磁性層の場合には、磁性体100部に対して0.1部～10部が好ましく、さらに好ましくは1部～5部である。含有量が多くなると低速摩擦時にはりつきが起きることがある。

【0013】また、磁性層が、下層磁性層または下層非磁性層のいずれかと上層磁性層から構成されている場合には、上層、下層のいずれの層に添加してもよく、両方に添加しても良い。また、下層のみに添加しても上層に移行して磁性層表面に潤滑剤が浸出して効果を発揮することができる。添加量は単層の場合と同じく磁性体あるいは非磁性粉体100重量部に対して0.1～10重量部、さらに好ましくは1～5重量部である。

【0014】本発明の磁気記録媒体には、さらに、脂肪酸、本発明のジエステル以外の脂肪酸エステル、シリコン油、グラファイト、二硫化モリブデン、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、フッ素アルコール、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキルリン酸エステル、二硫化タンゲステン等を加えることができる。本発明の磁気記録媒体において用いることができる極性基含有ポリウレタンとしては、極性基として、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_4\text{M}$ 、 $-\text{OPO}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{PO}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{COOM}$ 、スルホベタイン基、カルボベタイン、アミン、アンモニウム塩基などが用いられる。

【0015】ポリウレタン中の量は、極性基の量が $1 \times 10^{-6}\text{eq/g} \sim 2 \times 10^{-4}\text{eq/g}$ となるように含むのが好ましい。さらに好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}\text{eq/g}$ である。 $1 \times 10^{-6}\text{eq/g}$ よりも少ないと耐久性が低下し、 $2 \times 10^{-4}\text{eq/g}$ よりも多いと平滑性が低下し電磁変換特性が低下する。

【0016】また、ポリウレタン中には、芳香環または脂環の少なくともいずれか一方を $2\text{mmol/g} \sim 9\text{mmol/g}$ を含むのが好ましい。さらに好ましくは $4\text{mmol/g} \sim 7\text{mmol/g}$ である。芳香環としてベンゼン環が好ましく、脂環としてはシクロヘキサン環が好ましい。環構造によってジエステル化合物との相溶性を低く抑えることができ、塗膜の力学的強度を向上することができる。 9mmol/g よりも多くなると塗膜が脆くなるので好ましくない。また、芳香環、脂環は、長鎖ポリオール成分、鎖延長剤、ジイソシアネート成分のいずれに含んでいてもよい。芳香環としてベンゼン環が好ましく、脂環としてはシクロヘキサン環が好ましい。環構造によってジエステル化合物との相溶性を低く抑えることができ、塗膜の力学的強度を向上することができる。多すぎると塗膜が脆くなり過ぎ好ましくない。

【0017】本発明のポリウレタンは、ポリエステルウレタン、ポリエーテルウレタン、ポリエーテルエステルウレタン、ポリカーボネートウレタンのいずれの構造であっても良い。環構造の濃度を高めるには芳香族ポリエステルポリオール、芳香族/脂環族ポリエステルポリオール、芳香族グリコール変性のポリエーテルポリオール、脂環族グリコール変性のポリエーテルポリオール等をポリオールとして用いるのが好ましい。また芳香族または脂環族ジオールを鎖延長剤として多く含ませても全体の環濃度を高めることができるので好ましい。

【0018】芳香族、脂環族ポリエステルポリオール为例としてはフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族グリコールを主として用いたポリエステルポリオールが好ましい。これらにはもちろん脂肪族グリコールとしてエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール(NPG)、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等を、脂肪族カルボン酸として、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸を併用しても良い。

【0019】環構造をもつポリエーテルポリオールとしてはビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールP、ビスフェノールFやこれらの水素添加物にアルキレンオキシドを付加して得られるものが好ましい。アルキレンオキシドとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどがあるがプロピレンオキシドが溶剤への溶解性が高く好ましい。これらの分子量は500~1000が好ましい。このほか環構造を持つ低分子の鎖延長剤としてシクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジオール、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA等が好ましい。さらにジイソシアネート成分としては公知の環構造を持つものが用いられる。TDI(トリレンジイソシアネート)、MDI(ジフェニルメタンジイソシアネート)、p-フェニレンジイソシアネート、o-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどが好ましい。

【0020】また、ポリウレタンの分子量は、数平均分子量5000~10万が好ましい。さらに好ましくは1万~5万である。特に好ましくは1.5万~4万である。5000未満であると塗膜強度が低下し、耐久性が低下する。また、10万以上になると溶剤への溶解性が低下し、分散性が低下する。ポリウレタンのガラス転移温度T_gは、0℃~200℃のものが好ましく、さらに好ましくは30℃~150℃であり、特に好ましくは70℃~130℃である。0℃未満であると高温での塗膜強度が低下するので耐久性、保存性が低下し、200℃以上ではカレンダー成型性が低下し、電磁変換特性が低下する。

【0021】また、ポリウレタン中のOH基数は、3個/分子~20個/分子であることが好ましく、さらに好ましくは4個/分子~15個/分子である。3個/分子未満であるとイソシアネート硬化剤との反応性が低いので塗膜強度が低く、耐久性が低い。一方、15個/分子以上であると溶剤への溶解性が低下するので分散性が低

下する。OHを付与するために用いる化合物としては、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、無水トリメリット酸、グリセリン、ペンタエリスリトール、ヘキサントリオール、3官能以上OH基をもつ分枝ポリエステル、ポリエーテルエステル等のOH基が3官能以上の化合物を用いることができ、3官能のものが好ましい。4官能以上になると硬化剤との反応が速くポットライフが短くなる。また、ウレタン基濃度は、1.0~6.0mmol/gが好ましい。さらに好ましくは1.5~4.5mmol/gである。少ないと力学的強度が小さくなり、多すぎると分散性が低下する。

【0022】また、電子線照射による硬化処理を行う場合には、ウレタンアクリレート等のような反応性二重結合を有する化合物を使用することができる。樹脂成分と硬化剤との合計(すなわち結合剤)の重量は、強磁性粉末100重量部に対して、通常15~40重量部の範囲内にあることが好ましく、さらに好ましくは20~30重量部である。本発明の磁気記録媒体に使用される強磁性粉末は、強磁性酸化鉄、コバルト含有強磁性酸化鉄又は強磁性合金粉末でS_{BET}比表面積が40~80m²/g、好ましくは50~70m²/gである。結晶子サイズは12~25nm、好ましくは13~22nmであり、特に好ましくは14~20nmである。長軸長は0.05~0.25μmであり、好ましくは0.07~0.2μmであり、特に好ましくは0.08~0.15μmである。強磁性金属粉末としてはFe、Ni、Fe-Co、Fe-Ni、Co-Ni、Co-Ni-Fe等が挙げられ、金属成分の20重量%以下の範囲内で、アルミニウム、ケイ素、硫黄、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガ、銅、亜鉛、イットリウム、モリブデン、ロジウム、パラジウム、金、錫、アンチモン、ホウ素、バリウム、タンタル、タングステン、レニウム、銀、鉛、リン、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、テルル、ビスマスを含む合金を挙げることができる。また、強磁性金属粉末が少量の水、水酸化物または酸化物を含むものなどであってもよい。これらの強磁性粉末の製法は既に公知であり、本発明で用いる強磁性粉末についても公知の方法に従って製造することができる。強磁性粉末の形状に特に制限はないが、通常は針状、粒状、サイコロ状、米粒状および板状のものなどが使用される。とくに針状の強磁性粉末を使用することが好ましい。

【0023】上記の樹脂成分、硬化剤および強磁性粉末を、通常磁性塗料の調製の際に使用されているメチルエチルケトン、ジオキサン、シクロヘキサノン、酢酸エチル等の溶剤と共に混練分散して磁性塗料とする。混練分散は通常の方法に従って行うことができる。なお、磁性塗料中には、上記成分以外に、α-Al₂O₃、Cr₂O₃等の研磨材、カーボンブラック等の帯電防止剤、脂肪酸、脂肪酸エステル、シリコンオイル等の潤滑剤、分

散材など通常使用されている添加剤あるいは充填剤を含むものであってもよい。次に本発明が多層構成の場合における下層非磁性層または下層磁性層について説明する。本発明の下層に用いられる無機粉末は、磁性粉末、非磁性粉末を問わない。例えば非磁性粉末の場合、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物、等の無機質化合物から選択することができる。無機化合物としては例えば α 化率90~100%の α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイド、酸化チタン、二酸化珪素、酸化すず、酸化マグネシウム、酸化タンゲステン、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデンなどが単独または組合せて使用される。特に好ましいのは二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、硫酸バリウムであり、更に好ましいのは二酸化チタンである。これら非磁性粉末の平均粒径は0.005~2 μ mが好ましいが、必要に応じて平均粒径の異なる非磁性粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。とりわけ好ましいのは非磁性粉末の平均粒径は0.01 μ m~0.2 μ mである。非磁性粉末のpHは6~9の間が特に好ましい。非磁性粉末の比表面積は1~100m²/g、好ましくは5~50m²/g、更に好ましくは7~40m²/gである。非磁性粉末の結晶子サイズは0.01 μ m~2 μ mが好ましい。DBPを用いた吸油量は5~100ml/100g、好ましくは10~80ml/100g、更に好ましくは20~60ml/100gである。比重は1~12、好ましくは3~6である。形状は針状、球状、多面体状、板状のいずれでも良い。これらの非磁性粉末の表面にはAl₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、SnO₂、Sb₂O₃、ZnOで表面処理することが好ましい。特に分散性に好ましいのはAl₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂であるが、更に好ましいのはAl₂O₃、SiO₂、ZrO₂である。これらは組み合わせ使用しても良いし、単独で用いることもできる。また、目的に応じて共沈させた表面処理層を用いても良いし、先ずアルミナで処理した後にその表層をシリカで処理する方法、またはその逆の方法を採用することもできる。また、表面処理層は目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。

【0024】下層にカーボンブラックを混合させて公知の効果であるR_sを下げることもできるとともに、所望のマイクロビッカース硬度を得る事ができる。このためにはゴム用ファースブラック、ゴム用サーマルブラック、カラー用カーボンブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。カーボンブラックの比表面積は100~500m²/g、好ましくは150~400m²/g、DBP吸油量は20~400ml/100g、好

ましくは30~200ml/100gである。カーボンブラックの平均粒径は5nm~80nm、好ましくは10~50nm、さらに好ましくは10~40nmである。カーボンブラックのpHは2~10、含水率は0.1~10%、タップ密度は0.1~1g/ml、が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製、BLACK PEARLS 2000、1300、1000、900、800、880、700、VULCAN XC-72、三菱化学社製、#3050B、3150B、3250B、#3750B、#3950B、#950、#650B、#970B、#850B、MA-600、コロムビアカーボン社製、CONDUCTEX SC、RAVEN 8800、8000、7000、5750、5250、3500、2100、2000、1800、1500、1255、1250、アクゾー社製ケッチェンブラックECなどが挙げられる。

【0025】本発明の下層にはまた、磁性粉末を用いることもできる。磁性粉末としては、 γ -Fe₂O₃、Co変性 γ -Fe₂O₃、 α -Feを主成分とする合金、CrO₂等が用いられる。特に、Co変性 γ -Fe₂O₃が好ましい。本発明の下層に用いられる強磁性粉末は上層磁性層に用いられる強磁性粉末と同様な組成、性能が好ましい。ただし、目的に応じて、上下層で性能を変化させることは公知の通りである。例えば、長波長記録特性を向上させるためには、下層磁性層のH_cは上層磁性層のそれより低く設定することが望ましく、また、下層磁性層のB_rを上層磁性層のそれより高くする事が有効である。それ以外にも、公知の重層構成を採用する事による利点を付与させることができる。

【0026】下層磁性層または下層非磁性層のバインダー、潤滑剤、分散剤、添加剤、溶剤、分散方法その他は磁性層のそれが適用できる。特に、バインダー量、種類、添加剤、分散剤の添加量、種類に関しては磁性層に関する公知技術が適用できる。以上の材料により調製した磁性塗料を非磁性支持体上に塗布して磁性層を形成する。本発明に用いることのできる非磁性支持体としては二軸延伸を行ったポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、芳香族ポリアミド、ポリベンゾオキシダゾール等の公知のものが使用できる。好ましくはポリエチレンナフタレート、芳香族ポリアミドである。これらの非磁性支持体はあらかじめコロナ放電、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、などを行っても良い。また本発明に用いることのできる非磁性支持体は中心線平均表面粗さがカットオフ値0.25mmにおいて0.1~20nm、好ましくは1~10nmの範囲という優れた平滑性を有する表面であることが好ましい。また、これらの非磁性支持体は中心線平均表面粗さが小さいだけでなく1 μ m以上の粗大突起がないことがこのましい。

【0027】本発明の磁気記録媒体の製造方法は例えば、走行下にある非磁性支持体の表面に磁性層塗布液を

好ましくは磁性層の乾燥後の層厚が $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲内、より好ましくは $0.07 \sim 1 \mu\text{m}$ になるように塗布する。ここで複数の磁性塗料を逐次あるいは同時に重層塗布してもよい。上記磁性層塗布液を塗布する塗布機としては、エアードクターコート、ブレードコート、ロッドコート、押し出しコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビヤコート、キスコート、キャストコート、スプレイコート、スピンコート等が利用できる。これらについては例えば株式会社総合技術センター発行の「最新コーティング技術」(昭和58年5月31日)を参考にできる。

【0028】本発明を二層以上の構成の磁気記録媒体に適用する場合、塗布する装置、方法の例として以下のものを提案できる。

(1) 磁性の塗布で一般的に適用されるグラビア、ロール、ブレード、エクストルージョン等の塗布装置により、まず下層を塗布し、下層が未乾燥の状態のうちに特公平1-46186号公報、特開昭60-238179号公報、特開平2-265672号公報等に開示されているような支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により、上層を塗布する。

(2) 特開昭63-88080号公報、特開平2-17971号公報、特開平2-265672号公報に開示されているような塗布液通液スリットを2個有する一つの塗布ヘッドにより上下層をほぼ同時に塗布する。

(3) 特開平2-174965号公報に開示されているようなバックアップロール付きのエクストルージョン塗布装置により、上下層をほぼ同時に塗布する。

【0029】本発明で用いる非磁性支持体の磁性層が塗布されていない面にバックコート層(バックング層)が設けられていてもよい。バックコート層は、非磁性支持体の磁性塗料が塗布されていない面に、研磨材、帯電防止剤などの粒状成分と結合剤とを有機溶剤に分散したバックコート層形成塗料を塗布して設けられた層である。粒状成分として各種の無機顔料やカーボンブラックを使用することができ、また結合剤としてはニトロセルロース、フェノキシ樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン等の樹脂を単独またはこれらを混合して使用することができる。なお、非磁性支持体の磁性層塗布液およびバックコート層形成用塗布液の塗布面に接着剤層が設けられていてもよい。

【0030】塗布された磁性層塗布液の塗布層は、磁性層塗布液の塗布層中に含まれる強磁性粉末を磁場配向処理を施した後に乾燥される。このようにして乾燥された後、塗布層に表面平滑化処理を施す。表面平滑化処理には、たとえばスーパーカレンダーロールなどが利用される。表面平滑化処理を行うことにより、乾燥時の溶剤の除去によって生じた空孔が消滅し磁性層中の強磁性粉末の充填率が向上するので、電磁変換特性の高い磁気記録

媒体を得ることができる。カレンダー処理ロールとしてはエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド等の耐熱性プラスチックロールを使用する。また金属ロールで処理することもできる。

【0031】本発明の磁気記録媒体は、表面の中心線平均粗さが、カットオフ値 0.25 mm において $0.1 \sim 4 \text{ nm}$ 、好ましくは $1 \sim 3 \text{ nm}$ の範囲という極めて優れた平滑性を有する表面であることが好ましい。その方法として、例えば上述したように特定の強磁性粉末と結合剤を選んで形成した磁性層を上記カレンダー処理を施すことにより行われる。カレンダー処理条件としては、カレンダーロールの温度を $60 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲、好ましくは $70 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲、特に好ましくは $80 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲であり、圧力は $100 \sim 500 \text{ kg/cm}$ の範囲であり、好ましくは $200 \sim 450 \text{ kg/cm}$ の範囲の条件で作動させることによって行われることが好ましい。得られた磁気記録媒体は、裁断機などを使用して所望の大きさに裁断して使用することができる。

【0032】本発明のジエステル系潤滑剤は流体潤滑性に優れる。エステル系潤滑剤に比べエステル基が分子内に2個あるため分子間相互作用が強い。高速で回転するヘッドとテープ間の摩擦熱で温度が上昇した場合に、この強い分子間相互作用によって揮発しにくく、潤滑膜の膜切れを起こすことなく安定した流体潤滑を維持することができる。一方、本発明のジエステルはポリウレタンバインダーとの相溶性が高く、ポリウレタンバインダーを可塑性しやすいという欠点がある。本発明の極性基含有ポリウレタンを組み合わせることによって可塑性を抑制し、塗膜の強度を低下させることなく極めて流体潤滑性に優れた特性と塗膜表面の力学強度を両立させることができる。これはさらにポリウレタンの環状構造、芳香環及びまたは脂環を $2 \text{ mmol/g} \sim 8 \text{ mmol/g}$ にするとさらに相溶性を低下でき、可塑性を抑えることができるためさらに高い力学的強度を塗膜に与えることができるので好ましい。このためとくに最近の高密度記録用のシステムたとえば業務用デジタルビデオシステム、デジタルβカム、D3、D5や民生用デジタルビデオ(DVC)などのスチル耐久性に優れた性能を発揮し繰り返し走行によるヘッド汚れ、出力低下を抑えることができた。

【0033】さらに、本発明のジエステルと極性基含有ポリウレタンバインダーを組み合わせると高湿保存安定性を向上することができる。これはもともとジエステルは親水性が高く吸湿しやすいため加水分解されやすい性質があるが、極性基含有ポリウレタンを組み合わせた磁性塗膜中では加水分解されにくいということがわかった。これは本発明のジエステル化合物の中のネオペンチルグリコールの両隣のエステル基とポリウレタンの極性基との相互作用によるものと考えている。このことによ

り高湿環境下で保存したときの安定性が優れるだけでなく、高湿環境下でのスチル耐久性にも優れることがわかった。本発明のジエステル化合物と極性基含有ポリウレタンを組み合わせると予期しなかった効果として、塗布面の平滑性が向上し、電磁変換特性が向上した。これは塗布液中での極性基含有ポリウレタンとジエステル化合物とさらに溶剤との相互作用によって、塗布液の流動特性特に高剪断速度下における粘度が低下し、塗布適性が向上し塗布面が平滑になったものと考えている。この傾向は特に重層型の磁性層あるいは磁性層と非磁性塗布層からなる重層型磁気記録媒体に顕著で高い電磁変換特性を得ることができた。

【0034】

【実施例】以下に、本発明の実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。以下の記載の「部」は「重量部」

研磨剤 (Al_2O_3) 粒子サイズ $0.3\mu m$ 2部
 カーボンブラック (粒子サイズ $40nm$) 2部
 メチルエチルケトン/トルエン = 1/1 200部

を加えてサンドミルで120分間分散した。これに

ポリイソシアネート 5部 (固形分
) (日本ポリウレタン製 コロネート3041)

表2の潤滑剤 2部
 ステアリン酸 1部
 メチルエチルケトン 50部

を加え、さらに20分間攪拌混合したあと、 $1\mu m$ の平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、磁性層塗布液を調製した。得られた磁性層塗布液を乾燥後の厚さが $2.5\mu m$ になるように、厚さ $6\mu m$ の芳香族ポリアミド支持体の表面にリバースロールを用いて塗布した。磁性層塗布液が塗布された非磁性支持体を、磁性層塗布液が未乾燥の状態では 3000 ガウスの磁石で磁場配向を行ない、さらに乾燥後、金属ローラー金属ローラー金属口

を示し、%は重量%を示す。

実施例1~10および比較例1~5

強磁性合金粉末 (組成: $Fe\ 92\%$ 、 $Zn\ 4\%$ 、 $Ni\ 4\%$ 、 $Hc\ 2000Oe$ 、結晶子サイズ $15nm$ 、 BET 比表面積 $59m^2/g$ 、長軸径 $0.12\mu m$ 、針状比7、 $\sigma_s\ 140emu/g$) 100部をオープンニーダーで10分間粉碎し、次いで塩化ビニル/酢酸ビニル/グリシジルメタクリレート/2-ヒドロキシプロピルアリルエーテル = $86/5/5/4$ の共重合体にヒドロキシエチルスルホネートナトリウム塩を付加した化合物 ($SO_3Na = 6 \times 10^{-5}eq/g$ 、エポキシ = $10^{-3}eq/g$ 、 $Mw\ 30,000$) を7.5部および、表1に記載のポリウレタン樹脂10部 (固形分)、シクロヘキサノン60部で60分間混練し、次いで

ール金属ローラー金属ローラー金属ローラー金属口の組み合わせによるカレンダー処理を (速度 $100m/min$ 、線圧 $300kg/cm$ 、温度 $90^\circ C$) で行なった後 $6.35mm$ 幅にスリットしDVC用ビデオテープを作製した。

【0035】

【表1】

潤滑剤 番号	潤滑剤の化学構造
1	$CH_3(CH_2)_4COOCH_2C(CH_3)_2CH_2OCO(CH_2)_4CH_3$
2	$CH_3(CH_2)_6COOCH_2C(CH_3)_2CH_2OCO(CH_2)_6CH_3$
3	$CH_3(CH_2)_8COOCH_2C(CH_3)_2CH_2OCO(CH_2)_8CH_3$
4	$CH_3(CH_2)_{10}COOCH_2C(CH_3)_2CH_2OCO(CH_2)_{10}CH_3$
5	$CH_3(CH_2)_{12}COOCH_2C(CH_3)_2CH_2OCO(CH_2)_{12}CH_3$
6	$CH_3(CH_2)_{16}COOCH_2C(CH_3)_2CH_2OCO(CH_2)_{16}CH_3$
7	$CH_3(CH_2)_{20}COOCH_2C(CH_3)_2CH_2OCO(CH_2)_{20}CH_3$
8	$CH_3CH(CH_3)(CH_2)_9COOCH_2C(CH_3)_2CH_2OCO(CH_2)_9CH(CH_3)CH_3$
9	$CH_3(CH_2)_6COOCH_2CH_2OCO(CH_2)_6CH_3$
10	$CH_3(CH_2)_3COOCH_2C(CH_3)_2CH_2OCO(CH_2)_3CH_3$
11	$CH_3(CH_2)_{21}COOCH_2C(CH_3)_2CH_2OCO(CH_2)_{21}CH_3$
12	$CH_3(CH_2)_{16}COO(CH_2)_3CH_3$
13	$CH_3(CH_2)_{16}COOCH_2C(CH_3)_2CH_2OCO(CH_2)_{12}CH_3$

【0036】

【表2】

ポリウレタン 種類	ポリオール1		ポリオール2		鎖延長剤1		鎖延長剤2		鎖延長剤3		ジイソシアネート		分子量 Mw
	種類	mol	種類	mol		mol		mol		mol		mol	
A	iPA/NPG/CHD	0.07	PCL	0.33	NPG	0.1	H-BPA	0	CHD	0	MDI	0.5	43000
B	iPA/NPG/CHD	0.2	PCL	0.16	NPG	0.14	H-BPA	0	CHD	0	MDI	0.5	38000
C	iPA/NPG/CHD	0.34	PCL	0.01	NPG	0.15	H-BPA	0	CHD	0	MDI	0.5	48000
D	iPA/NPG/CHD	0	PCL	0	NPG	0.05	H-BPA	0.45	CHD	0	MDI	0.5	57000
E	iPA/NPG/CHD	0.2	PCL	0.16	NPG	0.14	H-BPA	0	CHD	0	MDI	0.5	36000
F	iPA/NPG/CHD	0.2	PCL	0.16	NPG	0.14	H-BPA	0	CHD	0	MDI	0.5	45000
G	iPA/NPG/CHD	0.2	PCL	0.16	NPG	0.14	H-BPA	0	CHD	0	MDI	0.5	36000
H	iPA/NPG/CHD	0	PCL	0.45	NPG	0.05	H-BPA	0	CHD	0	MDI	0.5	47000
I	iPA/NPG/CHD	0	PCL	0	NPG	0	H-BPA	0	CHD	0.5	MDI	0.5	56000
J	iPA/NPG/CHD	0.2	PCL	0.16	NPG	0.14	H-BPA	0	CHD	0	MDI	0.5	52000

iPA：イソフタル酸、NPG：ネオペンチルグリコール、CHD：シクロヘキサジオール
H-BPA：水素化ビスフェノールA、PCL：ポリカプロラクトン
MDI：ジフェニルメタンジイソシアネート

【0037】実施例11、12および比較例6～8
(上層磁性層塗布液の調整) 実施例1と同様に表1、2のポリウレタン及び潤滑剤を用いて磁性層塗布液を調整して用いた。

【0038】(下層塗布層用塗布液の調整) 酸化チタン(平均粒径0.035 μ m、結晶型ルチル、TiO₂含有量90%以上、表面処理層；アルミナ、SBET 35～42m²/g、真比重4.1、pH6.5～8.0) 8

メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=6/4 200部

を加えてサンドミルで120分間分散した。これに

ブチルステアレート 2部

ステアリン酸 1部

メチルエチルケトン 50部

を加え、さらに20分間攪拌混合したあと、1 μ mの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、下層非磁性層用塗布液を調製した。

【0039】得られた下層非磁性層用塗布液を2.0 μ m、さらにその直後に磁性塗料を乾燥後の厚さが0.1 μ mになるように、厚さ10 μ mの芳香族ポリアミド支持体の表面にリバースロールを用いて同時重層塗布した。磁性塗料塗布された非磁性支持体を、磁性塗料が未乾燥の状態で3000ガウスの磁石で磁場配向を行な

5部をオープンニーダーで10分間粉碎し、次いで塩化ビニル/酢酸ビニル/グリシジルメタクリレート=86/9/5の共重合体にヒドロキシエチルスルホネートナトリウム塩を付加した化合物(SO₃Na=6 \times 10⁻⁵eq/g、エポキシ=10⁻³eq/g、Mw 30,000)を11部及びスルホン酸含有ポリウレタン樹脂東洋紡製UR8700 10部(固形分)、シクロヘキサノン60部で60分間混練し、次いで

い、さらに乾燥後、金属ローラー-金属ローラー-金属ローラー-金属ローラー-金属ローラー-金属ローラー-金属ローラーの組み合わせによるカレンダー処理を(速度100m/分、線圧300kg/cm、温度90℃)で行なった後6.35mm幅にスリットした。以上のようにして得られた実施例および比較例の磁気記録媒体の特性を下記の測定方法によって測定し、その結果を表3に示す。

【0040】

【表3】